

ФИЗИКА

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук, Д. В. Кленецкий

Белорусский государственный технологический университет

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛОГИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНЫ БИХРОМОФОРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В рамках представлений об обработке информации молекулярными системами рассмотрены процессы преобразования энергии электронного возбуждения бихромофорными супрамолекулярными системами, содержащими тетрапиррольные макроциклы. Бихромофорные супрамолекулярные системы обеспечивают возможность получения двух оптических входных сигналов, а межмолекулярные взаимодействия изучаемых систем в растворах используются для организации модуляции межхромофорных взаимодействий. Для дендримера нулевого поколения с порфириновым ядром и индолокарбазольными дендронами с архитектурой замещения ABBB выявлен механизм инвертирования выходного сигнала путем аксиального лигандирования порфиринового фрагмента. Обнаружено, что данный дендример работает как молекулярный оптический переключатель. Для дендримера с порфириновым ядром и молекулой BODIPY в качестве второго хромофора показана работа в режиме полностью оптического логического элемента «ИЛИ», в котором коммутируются два независимых оптических входных сигнала. Установлено, что внутримолекулярный перенос энергии можно использовать для интеграции элемента «ИЛИ» с функцией логического затвора. Делается вывод о перспективности использования бихромофорных супрамолекулярных систем для выполнения логических операций и возможности интегрирования нескольких логических операций в одной супрамолекулярной системе.

Ключевые слова: порфирин, флуоресценция, аксиальное лигандирование, логические элементы, сигнал.

M. M. Kruk, D. V. Klenitsky

Belarusian State Technological University

MOLECULAR LOGIC UNITS BASED ON THE BICHROMOPHORIC SUPRAMOLECULAR SYSTEMS CONTAINING PORPHYRINS

The processes of the transformation of the electronic excitation energy by bichromophoric supramolecular systems containing tetrapyrrolic macrocycles are considered in the framework of the information processing by molecular systems. Bichromophoric supramolecular systems provide the possibility to obtain two optical input signals, and intermolecular interactions of the studied systems in the solutions are used to manage the modulation of interchromophoric interactions. The mechanism of output signal inversion by means of the axial ligation of porphyrin moiety is revealed for zero-generation dendrimer with porphyrin core and indolocarbazole dendrons having the substitution architecture ABBB. This dendrimer is shown to operate as a molecular optical switch. For the dendrimer with porphyrin core and BODIPY molecule as the second chromophore the functioning as the all optical logic element “OR” is shown. In this logic element two independent optical input signals are commutated. The intramolecular energy transfer is proven to be of use for the integration of the “OR” logic element with function of logical gate. Based on the reported data the availability of using the bichromophoric systems to proceed with the logic operations and possibility of integration of multiple logical operations within one supramolecular system is suggested.

Key words: porphyrin, fluorescence, axial ligation, logic units, signal.

Введение. Процессы преобразования световой и тепловой энергии молекулярными системами и специфические реакции межмолекулярного распознавания могут быть описаны на языке логических функций и бинарных сигналов [1, 2]. Показано, что нет необходимости в адресации

входного(ых) сигнала(ов) на изолированную (единичную) молекулу, а входные и выходные сигналы могут формироваться неоднородно уширенными ансамблями молекул [1–3]. Тетрапиррольные молекулы, обладающие способностью к различным специфическим межмолекулярным

взаимодействиям (хелатирование ионов металлов, процессы протонирования и депротонирования макроциклического ядра, аксиальное лигандирование хелатированного макроциклом иона металла, кулоновские взаимодействия периферических заместителей и др.) и множественным оптическим выходным сигналом, являясь перспективной платформой для создания молекулярных логических устройств [3].

Следует отметить, что потенциал использования молекул порфиринов, равно как и любых других молекул красителей, для создания молекулярных логических элементов и устройств существенно ограничивается, если рассматривать фотофизические процессы, происходящие в отдельной молекуле. Действительно, любая молекула может обладать единственным оптическим входным сигналом на данной длине волны регистрации, вне зависимости от длины волны фотовозбуждения, поскольку высокая вероятность безызлучательной внутренней конверсии приводит к безусловному заселению нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояния. Последовательное двухфотонное возбуждение также способствует к заселению S_1 -состояния, а процессы прямого фотовозбуждения возбужденных триплетных состояний маловероятны даже в соединениях с сильным спин-орбитальным возмущением из-за крайне малой величины коэффициента экстинкции. Поэтому в наборе из двух входных сигналов у логических элементов «И» или «ИЛИ» один всегда должен иметь неоптическую природу.

Кроме того, квантовый выход флуоресценции молекул порфиринов и родственных соединений относительно невысок (до 0,1), что накладывает существенные ограничения на динамический диапазон люминесцентного выходного сигнала и приводит к тому, что пороговые значения уровней логического «0» и «1» близки, а их разница может оказаться недостаточной для устойчивой дискриминации двух состояний.

Поэтому вызывает значительный интерес использование в качестве молекулярных логических элементов не отдельных тетрапиррольных молекул, а супрамолекулярных систем, в состав которых входят тетрапиррольные хромофоры. При этом в супрамолекулярной системе хромофоры могут быть не только тетрапиррольными, но и иметь другую природу. Важно то, что в любом случае появляется возможность межхромофорных взаимодействий и супрамолекулярная система обеспечивает множественность оптических логических входных и выходных сигналов.

В последнее время нами активно изучаются дендримеры с порфириновым ядром и (индо)карбазольными дендронами [4–6]. Нами ис-

следованы спектрально-люминесцентные характеристики дендримеров с различной архитектурой дендримерной оболочки и строением порфиринового ядра и выявлено, что существует внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения между дендронами и порфириновым ядром. Для установления закономерностей переноса энергии в зависимости от строения дендримерной оболочки был синтезирован и изучен набор соединений, который включал дендримеры с архитектурой замещения AB \overline{B} B, AAB \overline{B} , ABAB и AAAB по мезо-положениям порфиринового ядра [7]. Эффективность переноса энергии существенно зависит от состояния лигандирования хелатированного иона металла в порфириновом макроцикле [7], и было сделано предположение, что это явление может быть использовано для управления переносом энергии между дендримерной оболочкой и порфириновым ядром, т. е. для создания молекулярного оптического переключателя.

Карбазольные и индокарбазольные фрагменты поглощают свет в ближней ультрафиолетовой области, что имеет свои преимущества и недостатки. К последним относится то, что исследованные порфирин-(индо)карбазольные дендримеры обладают низким коэффициентом экстинкции в сине-зеленой области видимого диапазона. Имея целью создание бихромофорной супрамолекулярной системы, которая способна к эффективному поглощению света во всем видимом диапазоне спектра, нами была синтезирована и изучена супрамолекулярная система, состоящая из ковалентно связанных порфирина и замещенного 4,4-дифлюоро-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацена (BODIPY) [8]. Молекулы BODIPY имеют высокую фотостабильность, большие коэффициенты поглощения в видимой области спектра, высокие квантовые выходы флуоресценции, низкие уровни интеркомбинационной конверсии. Поэтому они предложены в качестве перспективных светособирающих групп-антенн для сине-зеленой области видимого диапазона. Нами установлено, что в данной супрамолекулярной системе наблюдается эффективный перенос энергии между хромофорами, который, как и в вышеописанном случае, может модулироваться состоянием лигандирования хелатированного порфириновым макроциклом иона металла.

В настоящей работе процессы преобразования энергии фотовозбуждения в бихромофорных супрамолекулярных системах Zn-порфирин-индокарбазол (дендример с архитектурой оболочки AB \overline{B} B) (рис. 1) и Zn-порфирин-BODIPY (рис. 2) и влияние на них аксиального лигандирования хелатированного иона цинка рассмотрены как процессы преобразования информации.

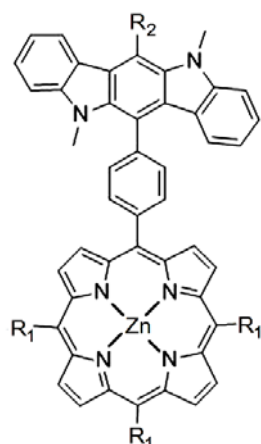


Рис. 1. Супрамолекулярная система
Zn-порфириин-индолоккарбазол (дендример 1):
R₁ – мезитильная группа; R₂ – алкильная группа

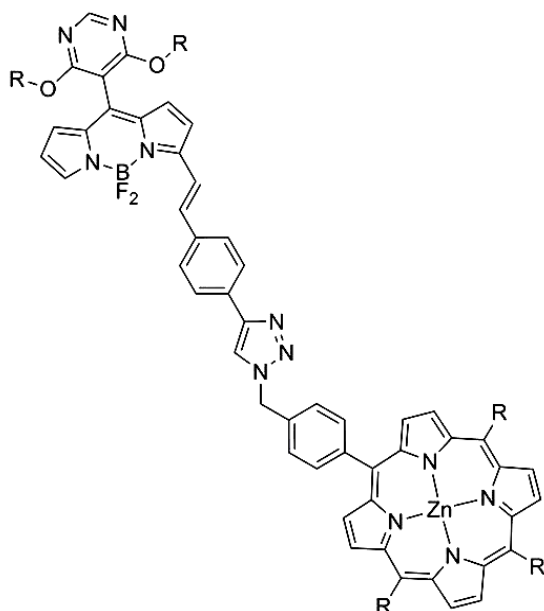


Рис. 2. Супрамолекулярная система
Zn-порфириин-BODIPY (дендример 2):
R – мезитильная группа

Основная часть. Структурная организация двух исследованных супрамолекулярных систем имеет общие черты, а именно, их можно рассмотреть как Zn-порфириновый дендример с архитектурой замещения ABVV, в котором через фенильный спейсер присоединена другая хромофорная группа А. Поэтому для краткости ниже мы будем обозначать исследованные супрамолекулярные системы как дендримеры 1 и 2 (см. рис. 1 и 2). В видимой области поглощения дендримера 1 формируется полосами поглощения, принадлежащими порфириновому фрагменту, а в ближней ультрафиолетовой области – как полосами поглощения индолоккарбазола, так и слабым поглощением порфирина. Таким образом, можно попытаться заселить возбужден-

ные состояния каждого из двух хромофоров. Однако коэффициент экстинкции порфирина в области 300–340 нм очень мал и при этом в 3–4 раза ниже коэффициента экстинкции индолоккарбазола ($\lambda_{\text{макс}} = 335$ нм) в этом же спектральном диапазоне. Поэтому заселение путем фото-возбуждения возбужденных состояний двух хромофоров в сравнимых концентрациях оказывается невозможным, и, следовательно, дендример 1 нельзя рассматривать как логический элемент с двумя оптическими входами на длине волны 335 нм.

Однако нами было показано ранее, что в дендримере 1 наблюдается эффективный перенос энергии электронного возбуждения с индолоккарбазольной части на порфириин. Поэтому логично принять флуоресценцию порфиринового фрагмента в качестве выходного оптического сигнала, а в качестве входного оптического сигнала использовать фотовозбуждение дендримера в полосе поглощения индолоккарбазола. В этом случае трансдукция оптического сигнала опосредована внутримолекулярным переносом энергии электронного возбуждения, эффективность которого существенно зависит от состояния лигандирования хелатированного иона цинка порфирина [6]. Таким образом, лигандирование является вторым входным сигналом дендримера 1, причем этот сигнал будет управляющим, посредством которого можно контролировать эффективность переноса энергии между хромофорами и, следовательно, влиять на интенсивность выходного сигнала флуоресценции.

Функционирование данного логического элемента совершенно аналогично функционированию электронного ключа на биполярном транзисторе, включенном по классической схеме с общим эмиттером. Подачей соответствующего напряжения на базу транзистора (лигандирование иона цинка) замыкается цепь эмиттер – коллектор (скачкообразно увеличивается эффективность переноса энергии между индолоккарбазолом и порфирином). В результате в цепи эмиттер – коллектор протекает электрический ток (энергия электронного возбуждения переносится на порфириин, который дезактивируется с испусканием кванта флуоресценции). Дендример 1, таким образом, представляет собой оптический молекулярный транзистор, который управляется специфическим межмолекулярным взаимодействием между люисовскими основаниями и хелатированным ионом металла в порфирине. Молекулярные системы такого типа могут быть предложены в качестве сигнальных датчиков в оптоэлектронных приборах контроля тех или иных соединений в растворах.

Уровни логического «0» и «1» молекулярного переключателя определяются величиной эффективности переноса энергии E в лигандированном и нелигандированном дендримере, которая прямо пропорциональна интенсивности флуоресценции. Для лигандированного дендримера величина E изменяется в диапазоне 0,8–1,0 в зависимости от природы лиганда, а в случае нелигандированного дендримера она уменьшается до 0,32 [6]. При адресации входного сигнала на ансамбль дендримеров (например, иммобилизованный на поверхности) выходной сигнал будет определяться как сумма логических «0» и «1» отдельных молекул дендримера **1**. Поэтому в качестве порога срабатывания такого молекулярного переключателя логично принять концентрацию лиганда, при которой будет лигандирована половина адресуемых молекул, т. е. усредненная по ансамблю величина переноса будет составлять $\sim 0,6$.

В дендримере **2** излучательная дезактивация происходит посредством флуоресценции BODIPY-фрагмента [7], причем благодаря наличию эффективных процессов внутримолекулярного переноса энергии флуоресценция порфиринового фрагмента тушится. Таким образом, флуоресценция BODIPY-фрагмента является единственным излучательным каналом дезактивации. Использование в качестве оптического выходного сигнала флуоресценции BODIPY-фрагмента в области полосы чисто электронного перехода (590–620 нм) дает определенные преимущества по причине существенно более высокого квантового выхода флуоресценции производных BODIPY ($\Phi_{\text{фл}} = 0,5\text{--}1,0$) по сравнению с квантовым выходом флуоресценции Zn-порфиринов (типичное значение $\Phi_{\text{фл}} = 0,032$ для Zn-тетраметилпорфирина в пиридине). Величина $\Phi_{\text{фл}}$, измеренная для дендримера **2** в толуоле, составляет 0,75.

Излучательная дезактивация обоих хромофоров через один и тот же канал позволяет организовать полностью оптический логический элемент на базе дендримера **2**. Действительно, для каждого из хромофоров может быть выбран индивидуальный диапазон фотовозбуждения: для порфиринового фрагмента – в области максимума полосы Soret (420–430 нм), а для BODIPY-фрагмента – в области полосы 530–560 нм. Таким образом, фотовозбуждение либо порфирина (входной сигнал «1»), либо BODIPY (входной сигнал «1») приводит к формированию выходного оптического сигнала «1». Дендример **2** представляет собой полностью оптический логический элемент «ИЛИ» и позволяет коммутировать оптические сигналы, принадлежащие двум различным оптическим диапазонам. В результате формируется логический оп-

тический сигнал в третьем оптическом диапазоне (см. таблицу).

Таблица истинности
для логического элемента «ИЛИ» дендримера **2**

Фотовозбуждение		Флуоресценция при 610 нм
Zn-порфирин при 425 нм	BODIPY-фрагмент при 545 нм	
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	1

В то время как квантовый выход переноса энергии с порфирина на BODIPY-фрагмент при лигандировании порфирина остается неизменным и практически равным 1, величина квантового выхода переноса энергии в обратном направлении существенно зависит от состояния лигандирования акцептора. Так, для раствора в толуоле, в котором порфирин находится в четырехкоординированной нелигандированной форме, величина квантового выхода переноса энергии составляет 0,26. Это приводит к высокому квантовому выходу флуоресценции дендримера **2** (см. выше). Если же молекула акцептора лигандирована, то, согласно четырехорбитальной модели Гоутермана, энергетическая расстройка между двумя верхними заполненными молекулярными орбиталями увеличивается, в результате чего эффективность взаимодействия двух одноэлектронных конфигураций снижается. Это приводит к росту коэффициента экстинкции длинноволновой полосы поглощения, что, в свою очередь, резко увеличивает интеграл перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора. Величина квантового выхода переноса энергии вырастает до 0,93, а флуоресценция BODIPY-фрагмента тушится, и квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ уменьшается до 0,05 (рис. 3).

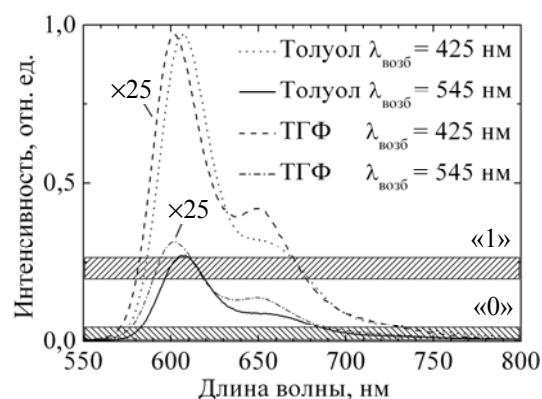


Рис. 3. Спектры флуоресценции дендримера **2**. Заштрихованные прямоугольники обозначают уровни выходных логических сигналов «1» и «0»

Таким образом, лигандирование порфирина в составе дендримера **2** позволяет интегрировать в функцию логического элемента отрицание «НЕ». Безусловно, полноценный элемент «ИЛИ-НЕ» получить не удастся, поскольку при входных сигналах «0» выходной сигнал элемента будет «0» при любом состоянии лигандирования порфирина. Поэтому дендример **2** правильнее рассматривать как элемент «ИЛИ» с интегрированной функцией логического затвора.

Большой динамический диапазон флуоресценции BODIPY-фрагмента (рис. 3) позволяет выбрать разные уровни логического «0» и «1» выходного сигнала. Однако для соответствия таблице истинности для логического элемента «ИЛИ» уровень «1» должен быть выбран так, как показано на рис. 3. Тогда при фотовозбуждении как порфиринового фрагмента, так и BODIPY обеспечивается уровень выходного сигнала «1», а лигандирование Zn-порфирина, приводящее к значительному падению интенсивности люминесценции, обеспечивает инвертирование выходного сигнала. В результате при «включении» затвора на выходе логического элемента уровень сигнала соответствует «0».

Заключение. Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что бихромо-

формные супрамолекулярные системы, включающие тетрапиррольные хромофоры, обеспечивают выполнение функций молекулярного транзистора, управляемого аксиальным лигандированием оптического переключателя и логического элемента «ИЛИ».

Аналогичные функции могут быть выполнены также с помощью дендримерных систем с более сложной структурой дендримерной оболочки. Основным условием должно быть наличие внутримолекулярного переноса заряда между хромофорами. Поскольку взаимное расположение любого из дендронов и порфиринового ядра в семействе дендримеров с индолокарбазольными дендронами остается практически одинаковым [6], то эффективность переноса энергии слабо зависит от архитектуры дендримерной оболочки. Поэтому сделанные в работе выводы в полной мере относятся ко всему семейству изученных дендримеров.

Анализ представленных результатов указывает на то, что бихромоформные супрамолекулярные системы и в особенности системы, содержащие тетрапиррольные хромофоры, обладают большим потенциалом для создания полностью оптических молекулярных логических устройств, в которых возможна интеграция нескольких логических операций.

Литература

1. Szacilowski K. Digital information processing in molecular systems // *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108, no. 9. P. 3481–3548.
2. Andreasson J., Pischel U. Smart molecules at work – mimicking advanced logic operations // *Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39. P. 174–188.
3. Крук Н. Н. Информация и сигналы в молекулярных системах // *Труды БГТУ*. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 58–62.
4. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties / W. Maes [et al.] // *Eur. Journal of Organic Chemistry*. 2010. No. 13. P. 2576–2586.
5. Click reaction synthesis and photophysical studies of dendritic metalloporphyrins / N. T. Nguyen [et al.] // *Eur. Journal of Organic Chemistry*. 2014. No. 8. P. 1766–1777.
6. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell / N. T. Nguyen [et al.] // *Macroheterocycles*. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 240–248.
7. Крук Н. Н., Крылов А. Б. Перенос энергии в дендримерах с порфириновым ядром // *Труды БГТУ*. 2016. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 51–55.
8. Excitation energy deactivation funnel in the 3-substituted BODIPY-porphyrin conjugate / N. T. Nguyen [et al.] // *J. Luminescence*. 2016. Vol. 179. P. 306–313.

References

1. Szacilowski K. Digital information processing in molecular systems. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 9, pp. 3481–3548.
2. Andreasson J., Pischel U. Smart molecules at work – mimicking advanced logic operations. *Chemical Society Reviews*, 2010, vol. 39. pp. 174–188.
3. Kruk M. M. Information and signals in molecular systems. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 58–62 (In Russian).
4. Maes W., Ngo T. H., Rong G., Starukhin A. S., Kruk M. M., Dehaen W. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of

indolocarbazole moieties on the photophysical properties. *Eur. Journal of Organic Chemistry*, 2010, no. 13, pp. 2576–2586.

5. Nguyen N. T., Hofkens J., Scheblykin I. G., Kruk M., Dehaen W. Click reaction synthesis and photophysical studies of dendritic metalloporphyrins. *Eur. Journal of Organic Chemistry*, 2014, no. 8, pp. 1766–1777.

6. Nguyen N. T., Coutino-Gonzalez E., Hofkens J., Scheblykin I. G., Dehaen W., Kruk M. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell. *Macroheterocycles*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 240–248.

7. Kruk M. M., Krylov A. B. Energy transfer in dendrimers with porphyrin core. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 51–55 (In Russian).

8. Nguyen N. T., Verbelen B., Leen V., Waelkens E., Dehaen W., Kruk M. M. Excitation energy deactivation funnel in the 3-substituted BODIPY-porphyrin conjugate. *J. Luminescence*, 2016, vol. 179, pp. 306–313.

Информация об авторах

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Кленицкий Дмитрий Викентьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klen@belstu.by

Information about the authors

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Klenitsky Dmitry Vikentievich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klen@belstu.by

Поступила 30.12.2016